



日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2000年 6月 6日

出 願 番 号
Application Number: 特願2000-169031

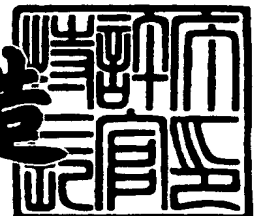
出 願 人
Applicant (s): 三菱瓦斯化学株式会社

RECEIVED
SEP 13 2002
10:100 MAIL ROOM

2000年10月13日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3084886

【書類名】 特許願

【整理番号】 P00094

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会
社東京工場内

【氏名】 池口 信之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会
社東京工場内

【氏名】 加藤 禎啓

【特許出願人】

【識別番号】 000004466

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号

【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代表者】 大平 晃

【代理人】

【識別番号】 100086128

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場 1 丁目 3 3 番 2 号 三翔第 1 3 3
ビル二階

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 正明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014649

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 炭酸ガスレーザー孔あけに適した銅張板及びそれを用いた高密度プリント配線板

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも片面に金属処理層を設けた両面処理銅箔を熱硬化性樹脂組成物層の少なくとも外層に該金属処理層側が表層のシャイニー面となるように配置し、加熱、加圧下に積層成形した銅張板において、金属処理層が該加熱により銅と合金化していることを特徴とする炭酸ガスレーザー孔あけに適した銅張板。

【請求項 2】 金属処理層が、ニッケル又はニッケルとコバルトであることを特徴とする請求項 1 記載の炭酸ガスレーザー孔あけに適した銅張板。

【請求項 3】 熱硬化性樹脂組成物が、多官能性シアン酸エステルモノマー、該シアン酸エステルプレポリマーを必須成分とする樹脂組成物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の炭酸ガスレーザー孔あけに適した銅張板。

【請求項 4】 熱硬化性樹脂組成物中に、絶縁性無機充填剤が 10～80 重量％配合されていることを特徴とする請求項 1, 2, 又は 3 記載の炭酸ガスレーザー孔あけに適した銅張板。

【請求項 5】 炭酸ガスレーザーエネルギーの 10～60 mJ から選ばれたエネルギーを請求項 1～4 のいずれかに記載の銅張板の銅箔の上に直接照射して、孔径 80～180 μ m の貫通孔及び／又はブラインドビア孔を形成して作成されることを特徴とするプリント配線板。

【請求項 6】 炭酸ガスレーザーで孔あけ後、孔部に発生した銅箔バリを薬液で溶解除去すると同時に表層の銅箔の一部を溶解除去することを特徴とする請求項 5 記載のプリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、少なくとも片面に金属処理層を設けた両面処理銅箔を熱硬化性樹脂組成物層の少なくとも外層に該金属処理層側が表層のシャイニー面となるように

配置し、加熱、加圧下に積層成形して得られた銅張板に関する。さらに詳しくは、該金属処理層は、銅張板作製時の加熱、加圧により銅との合金を形成できる層である。この銅との合金層は炭酸ガスレーザーを直接銅箔面に照射したときに小径の貫通孔及び／又はブラインドビア孔を形成できる特性を有する層である。この銅張板を用いて炭酸ガスレーザーで小径の孔をあけて作成した高密度プリント配線板は、小型、軽量の半導体プラスチックパッケージ、マザーボード等としての使用に適している。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来、半導体プラスチックパッケージ等に用いられる高密度プリント配線板表層の銅箔には、表面処理を施したものは使用されていなかった。又、孔加工において、貫通孔はメカニカルドリルによるドリリング等であけていた。近年、ますます孔径が小さくなってきており、0.15mmφ以下の孔径での設計が実施されてきている。しかしながら、このような小径の孔をあける場合、加工速度が遅い等の欠点があり、生産性、作業性等に問題のあるものであった。

【 0 0 0 3 】

ブラインドビア孔は、事前に孔あけする位置の銅箔をエッチング除去してから、低エネルギーの炭酸ガスレーザーで孔を形成していた。この工程は、エッチングフィルムのラミネート接着、露光、現像、エッチング、フィルム剥離工程などがあるため時間を要し、作業性等に問題があった。また、銅箔の表面を酸化して黒色酸化銅層を設け、この上から炭酸ガスレーザーを照射してブラインドビア孔をあける技術も提案されている。この場合、銅箔表面の黒色酸化銅層は摩擦等により剥離し易く、この剥離部分にレーザーを照射しても孔があかないという問題があり、不良品の発生し易いものであった。

【 0 0 0 4 】

また、表裏の銅箔にあらかじめネガフィルムを使用して所定の方法で同じ大きさの孔をあけておき、更には内層の銅箔にも同様の孔を予めエッチングで形成したものを配置しておき、炭酸ガスレーザーで表裏を貫通する孔を形成しようとする技術も提案されている。この場合、内層銅箔の位置ズレ、上下のランドと孔と

の間に隙間を生じ、接続不良、及び表裏のランドが形成できない等の欠点があった。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、以上の問題点を解決した、炭酸ガスレーザーを直接銅箔上に照射して孔あけできる両面処理銅箔を熱硬化性樹脂組成物層の少なくとも外層に積層した銅張板を提供する。更にはこの銅張板の銅箔シャイニー面上に炭酸ガスレーザーを直接照射して小径の貫通孔及び／又はブラインドビア孔を形成した高密度のプリント配線板を提供する。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、炭酸ガスレーザーを直接銅箔面上に照射して孔あけできる銅箔表面処理層を有する両面処理銅箔付き銅張板に関する。この銅箔表面処理層は、好適には、ニッケル又はニッケルとコバルトであり、積層成形して銅と合金化したものは多少の表面摩擦では剥落しないという特性を有する。この銅箔表面処理層は銅箔の外層面に施された金属処理層が、加熱、加圧下に積層成形された時に銅と合金を形成する金属処理であり、この合金層は炭酸ガスレーザーによる孔あけを容易とするものである。銅箔表面に設ける金属層としては、特に限定はないが、加熱時に銅と合金化して炭酸ガスレーザーをその合金処理上に直接照射して孔を形成できるものであればよい。好適にはニッケル又はニッケルとコバルト金属の層である。このシャイニー面となる金属層面側とは反対側の面には一般に公知の銅箔マット面処理が施されている。このマット面には、もちろん上記のニッケル金属処理等も使用できる。これらの処理層は、錆等の発生による変質を避けるために、表面に防錆処理を行う。この処理は、特に限定はないが、好ましくはクロム酸化物、クロム酸化物と亜鉛及び／又は亜鉛酸化物との混合皮膜を形成する。この銅箔を用いた銅張板は、この金属層面側の銅箔上から炭酸ガスレーザーを直接照射すると、小径の貫通孔及び／又はブラインドビア孔を容易にあけることが可能である。このため事前に銅箔をエッチング除去するなどの時間を節約できるとともに、高速で小径の孔が効率的に作成できる。炭酸ガスレーザーの出力とし

ては、好ましくは10～60mJから選ばれたエネルギーの炭酸ガスレーザーを直接銅箔の上から照射して孔径80～180 μ mの貫通孔及び／又はブラインドビア孔を形成する。加工後、孔部には銅箔のバリが発生する。機械的研磨でバリをとることもできるが、寸法変化等の点から、薬液によるエッチングが好適である。孔あけ後に薬液を吹き付けて表層の銅箔の一部をエッチング除去すると同時に銅箔バリをもエッチング除去する。

【0007】

銅箔バリのエッチング除去後、銅メッキでメッキアップして得られる両面銅張板の表裏に回路形成を行い、定法にてプリント配線板とする。表裏の回路を細密にするためには、表裏層の銅箔を2～7 μ m、好ましくは3～5 μ mとする。こうすることにより、回路のショートやパターン切れ等の不良の発生もなく、高密度のプリント配線板を作成することができる。更には、加工速度はドリルであける場合に比べて格段に速く、生産性も良好で、経済性にも優れているものが得られた。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明は、炭酸ガスレーザーを直接銅箔面上に照射して孔を形成できる銅の合金層を少なくともシャイニー面側に有する両面処理銅箔を使用した銅張板に関する。この両面処理銅箔は、少なくとも外層側に金属処理層、好適にはニッケル又はニッケルとコバルトの金属層を設けたものである。反対面の樹脂と接着するマット面は、上記金属処理層を含む、一般に公知の銅箔表面処理層を設けたものである。好適には、ニッケル等の金属処理層を設けた両面処理銅箔の、金属処理層を設けたシャイニー面を外側にして連続的或いは不連続に銅張板或いは多層板としたものである。金属処理層は銅張板作製時の加熱により、銅と合金を形成し、この合金層が表面を摩擦しても炭酸ガスレーザーの直接照射による孔あけを不良品を発生することなく可能ならしめる。

【0009】

このようにして得られた銅張板、多層板は、表面に多少の摩擦を加えても剥落することのない合金層が設けられており、剥落による不良品を生じることなく、銅箔上への炭酸ガスレーザーの直接照射による小径の孔あけができる。孔あけ後

、表裏及び内層の銅箔のバリが発生するが、この場合、高圧でエッチング液を吹き付けるか、吸引して孔内を通し、内外層の銅箔のバリを溶解除去する。その後、定法にて全体を銅メッキし、回路形成等を行ってプリント配線板を作成する。

【 0 0 1 0 】

本発明で使用する両面銅箔処理は、少なくともシャイニー面である外層側に、炭酸ガスレーザーを照射して孔あけ可能な金属処理、好適にはニッケル又はニッケルとコバルトとからなる金属処理層を設けたものである。金属処理層面とは反対側の、銅張板の樹脂と接着するマット面は、一般に公知の銅箔板用処理を施したものを使用する。もちろん、コバルト処理、亜鉛処理、ニッケル金属処理又はニッケル合金処理等が含まれる。例えば、銅箔表面に銅-コバルト-ニッケルのメッキによる粗化処理後、コバルト処理或いはコバルト-ニッケルメッキ処理を施したものが使用される。この樹脂側に使用される銅箔面には数 μm の凹凸が形成されている。又、この両面処理銅箔の表層の、好適にはニッケル金属処理又はニッケルとコバルト処理が施された面は、凹凸があっても無くても良いが、その後の薬液による薄銅化処理を考えると、凹凸はできるだけ小さい方が好ましい。このような処理を施した後、変色、錆等を防ぐためにクロム酸化合物の単独皮膜処理、クロム酸化物と亜鉛及び／又は亜鉛酸化物との混合皮膜処理等、一般に公知の防錆処理を施すのが好ましい。その後、必要に応じて、シランカップリング剤処理が施される。両面処理銅箔の銅箔の厚みは、好適には厚さ $3\sim 12\mu\text{m}$ の電解銅箔の両面を処理したものが使用される。内層板としては厚さ $9\sim 35\mu\text{m}$ が好適に使用される。銅箔は、圧延銅箔、電解銅箔いずれも使用可能であるが、電解銅箔がプリント配線板用としては好ましい。

【 0 0 1 1 】

本発明の両面処理銅箔を使用して作成される銅張板は、少なくとも1層以上の銅の層が存在する銅張板、多層板であり、熱硬化性樹脂組成物層としては、基材補強されたもの、フィルム基材のもの、補強基材の無い樹脂単独のもの等が使用可能である。しかしながら、剛性の点からは、ガラス布基材を使用したものが好ましい。又、高密度の回路を作成する場合、張り合わせる表層の銅箔は、最初から薄いものを使用できるが、好適には、 $9\sim 12\mu\text{m}$ の厚い銅箔を積層成形しておい

て、炭酸ガスレーザーなどで孔加工後、表層の銅箔をエッチング液で $2\sim 7\mu\text{m}$ 、好適には $3\sim 5\mu\text{m}$ まで薄くして、銅メッキして使用する。

【0012】

本発明の両面処理銅箔付き銅張板、多層板は、積層成形時にBステージシートを置き、その外側に両面処理銅箔の金属処理層面側が外側を向くように配置するか、Bステージ樹脂付き両面処理銅箔を配置し、その外側にステンレス板を使用して、加熱、加圧、好ましくは真空中に積層成形し、片面銅張板、両面銅張板とする。加熱後には、表層のニッケル又はニッケルとコバルトの金属層は銅と少なくとも一部が合金化している。又、内層板を使用し、必要により銅箔表面に化学処理を施し、その外側にBステージシートと銅箔、又はBステージ樹脂付き銅箔を配し、同様に積層成形する。もちろん、連続的に内層板に加熱ロールで加圧下に張り付け、その後、後熱硬化する方法等も使用できる。

【0013】

銅張板の基材としては、一般に公知の、有機、無機の織布、不織布が使用できる。具体的には、無機の繊維としては、E、S、D、Mガラス等の繊維等が挙げられる。又、有機繊維としては、全芳香族ポリアミド、液晶ポリエステル、ポリベンザゾールの繊維等が挙げられる。これらは、混抄でも良い。ポリイミドフィルム等のフィルム類も使用可能である。

【0014】

本発明で使用される銅張板の樹脂としては、一般に公知の熱硬化性樹脂が使用される。具体的には、エポキシ樹脂、多官能性シアン酸エステル樹脂、多官能性マレイミドシアン酸エステル樹脂、多官能性マレイミド樹脂、不飽和基含有ポリフェニレンエーテル樹脂等が挙げられ、1種或いは2種類以上が組み合わせて使用される。出力の高い炭酸ガスレーザー照射による加工でのスルーホール形状の点からは、ガラス転移温度が 150°C 以上の熱硬化性樹脂組成物が好ましく、耐湿性、耐マイグレーション性、吸湿後の電気的特性等の点から多官能性シアン酸エステル樹脂組成物が好適である。内層板に使用する樹脂も同様である。

【0015】

本発明の好適な熱硬化性樹脂分である多官能性シアン酸エステル化合物とは、

分子内に2個以上のシアナト基を有する化合物である。具体的に例示すると、1,3-又は1,4-ジシアナトベンゼン、1,3,5-トリシアナトベンゼン、1,3-、1,4-、1,6-、1,8-、2,6-又は2,7-ジシアナトナフタレン、1,3,6-トリシアナトナフタレン、4,4'-ジシアナトビフェニル、ビス(4-ジシアナトフェニル)メタン、2,2'-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、2,2'-ビス(3,5-ジブromo-4-シアナトフェニル)プロパン、ビス(4-シアナトフェニル)エーテル、ビス(4-シアナトフェニル)チオエーテル、ビス(4-シアナトフェニル)スルホン、トリス(4-シアナトフェニル)ホスファイト、トリス(4-シアナトフェニル)ホスフェート、およびノボラックとハロゲン化シアンとの反応により得られるシアネート類などである。

【 0 0 1 6 】

これらのほかに特公昭41-1928、同43-18468、同44-4791、同45-11712、同46-41112、同47-26853及び特開昭51-63149号公報等に記載の多官能性シアン酸エステル化合物類も用いられ得る。また、これら多官能性シアン酸エステル化合物のシアナト基の三量化によって形成されるトリアジン環を有する分子量400～6,000のプレポリマーが使用される。このプレポリマーは、上記の多官能性シアン酸エステルモノマーを、例えば鉍酸、ルイス酸等の酸類；ナトリウムアルコラート等、第三級アミン類等の塩基；炭酸ナトリウム等の塩類等を触媒として重合させることにより得られる。このプレポリマー中には一部未反応のモノマーも含まれており、モノマーとプレポリマーとの混合物の形態をしており、このような原料は本発明の用途に好適に使用される。一般には可溶性有機溶剤に溶解させて使用する。

【 0 0 1 7 】

エポキシ樹脂としては、一般に公知のものが使用できる。具体的には、液状或いは固形のビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ブタジエン、ペンタジエン、ビニルシクロヘキセン、ジシクロペンチルエーテル等の二重結合をエポキシ化したポリエポキシ化合物類；ポリオール、水酸基含有シリコン樹脂類とエポハロヒドリンとの反応によって得られるポリグリシジル化合物類等が挙げられる。これらは1種或いは2種類以上が

組み合わせて使用され得る。

【 0 0 1 8 】

ポリイミド樹脂としては、一般に公知のものが使用され得る。具体的には、多官能性マレイミド類とポリアミン類との反応物、特公昭57-005406号公報に記載の末端三重結合のポリイミド類が挙げられる。

これらの熱硬化性樹脂は、単独でも使用されるが、特性のバランスを考え、適宜組み合わせて使用するのが良い。

【 0 0 1 9 】

本発明の熱硬化性樹脂組成物には、組成物本来の特性が損なわれない範囲で、所望に応じて種々の添加物を配合することができる。これらの添加物としては、不飽和ポリエステル等の重合性二重結合含有モノマー類及びそのプレポリマー類；ポリブタジエン、エポキシ化ブタジエン、マレイン化ブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロプレン、ブタジエン-スチレン共重合体、ポリイソプレン、ブチルゴム、フッ素ゴム、天然ゴム等の低分子量液状～高分子量のelasticなゴム類；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ-4-メチルペンテン、ポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂、MBS樹脂、スチレン-イソプレンゴム、ポリエチレン-プロピレン共重合体、4-フッ化エチレン-6-フッ化エチレン共重合体類；ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエステル、ポリフェニレンサルファイド等の高分子量プレポリマー若しくはオリゴマー；ポリウレタン等が例示され、適宜使用される。また、その他、公知の有機、無機の充填剤、染料、顔料、増粘剤、滑剤、消泡剤、分散剤、レベリング剤、光増感剤、難燃剤、光沢剤、重合禁止剤、チキソ性付与剤等の各種添加剤が、所望に応じて適宜組み合わせて用いられる。必要により、反応基を有する化合物は硬化剤、触媒が適宜配合される。

【 0 0 2 0 】

本発明に使用する熱硬化性樹脂組成物の中に、絶縁性無機充填剤を添加できる。特に炭酸ガスレーザー孔あけ用としては、孔の形状を均質にするために10～80重量%、好ましくは、20～70重量%添加する。絶縁性無機充填剤の種類は特に限定はない。具体的には、タルク、焼成タルク、水酸化アルミニウム、カオリン、ア

ルミナ、ウオラストナイト、合成雲母等が挙げられ、1種或いは2種以上を配合して使用する。球状、不定形、針状の1種又は2種以上の形状のものが組み合わせて使用される。

【 0 0 2 1 】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、それ自体は加熱により硬化するが硬化速度が遅く、作業性、経済性等に劣るため使用した熱硬化性樹脂に対して公知の熱硬化触媒を用い得る。使用量は、熱硬化性樹脂100重量部に対して0.005～10重量部、好ましくは0.01～5重量部である。

【 0 0 2 2 】

本発明の両面処理銅箔の処理された外層となるシャイニー面側に、金属箔、フィルム等の保護シートを付着して使用することができる。金属箔としては、アルミニウム、鉄、ステンレス等が使用される。又、フィルムとしては、耐熱性のあるポリエステルフィルム、フッ素樹脂フィルム、4-メチルペンテン-1フィルム等が好適に使用される。

【 0 0 2 3 】

炭酸ガスレーザーで貫通孔及び／又はブラインドビア孔をあける場合、直接炭酸ガスレーザービームを銅箔面上に照射して銅箔を加工して孔あけを行う。

炭酸ガスレーザーの波長は、9.3～10.6 μm が使用される。エネルギーは、好適には10～60mJで、所定パルス照射して孔あけする。貫通孔及び／ビア孔をあける場合、最初から最後まで同一エネルギーを照射して孔あけする方法、エネルギーを途中で高くするか、低くして孔あけする方法、いずれの方法でも良い。

【 0 0 2 4 】

本発明の炭酸ガスレーザーでの孔あけにおいて、孔周囲に銅箔のバリが発生する。孔部に発生した銅のバリをエッチング除去する方法としては、特に限定しないが、例えば、特開平02-22887、同02-22896、同02-25089、同02-25090、同02-59337、同02-60189、同02-166789、同03-25995、同03-60183、同03-94491、同04-199592、同04-263488号公報で開示された、薬品で金属表面を溶解除去する方法（SUEP法と呼ぶ）による。エッチング速度は、一般には0.02～1.0 μm /秒で行う。また、内層の銅箔バリをエッチング除去する場合、同時に銅箔の表面の一部

をもエッチング除去し、暑さ $2\sim 7\mu\text{m}$ 好適には厚さ $3\sim 5\mu\text{m}$ とすることにより、その後の銅メッキされた銅箔に細密なパターンを形成でき、高密度のプリント配線板とすることができる。

【 0 0 2 5 】

銅張板の裏面には、孔が貫通した場合のレーザーによるレーザーマシンのテーブルの損傷を防ぐために、単に金属板を配置することも可能であるが、好ましくは、金属板の表面の少なくとも一部を接着させた樹脂層を銅張板の裏面銅箔と接着させて配置し、貫通孔あけ後に樹脂層と金属板を剥離する。

孔あけは連続的にも行うことができる。この場合、銅張シートは空中に浮かした状態で連続的に流しながら炭酸ガスレーザーで孔あけを行うのが好ましい。

【 0 0 2 6 】

加工された孔内部の表層、内層銅箔の樹脂が接着していた面には $1\mu\text{m}$ 程度の樹脂層が銅箔表面に残存する場合は殆どである。この樹脂層を、エッチング前にデスミア処理等の一般に公知の処理で事前に除去が可能であるが、液が小径の孔内部に到達しない場合、内層の銅箔表面に残存する樹脂層の除去残が発生し、銅メッキとの接続不良になる場合がある。従って、より好適には、まず気相で孔内部を処理して樹脂の残存層を完全に除去し、次いで孔内部及び表裏の銅箔バリをエッチング除去する。

【 0 0 2 7 】

気相処理としては一般に公知の処理が使用可能であるが、例えばプラズマ処理、低圧紫外線処理等が挙げられる。プラズマは、高周波電源により分子を部分的に励起し、電離させた低温プラズマを用いる。これは、イオンの衝撃を利用した高速の処理、ラジカル種による穏やかな処理が一般には使用され、処理ガスとして、反応性ガス、不活性ガスが使用される。反応性ガスとしては、主に酸素が使用され、科学的に用面処理をする。不活性ガスとしては、主にアルゴンガスを使用する。このアルゴンガス等を使用し、物理的な表面処理を行う。物理的な処理は、イオンの衝撃を利用して表面をクリーニングする。低紫外線は、波長が短い領域の紫外線であり、波長として、 184.9nm 、 253.7nm がピークの短波長域の波長を照射し、樹脂層を分解除去する。

【0028】

孔内部は、通常の銅メッキを施すことも可能であるが、また銅メッキで孔内部を一部、好適には80%以上充填することもできる。孔あけにおいては、もちろんエキシマレーザー、YAGレーザー等も使用できる。又、各レーザーの併用も可能である。更には、メカニカルドリルの併用も可能である。

【0029】

【実施例】

以下に実施例、比較例で本発明を具体的に説明する。尚、特に断らない限り、『部』は重量部を表す。

【0030】

実施例1

2,2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン700部、1,4-ジシアナトベンゼン200部、ビス(4-マレイミドフェニル)メタン100部を150℃に熔融させ、攪拌しながら5時間反応させ、プレポリマーを得た。これをメチルエチルケトンとジメチルホルムアミドの混合溶剤に溶解した。これにビスフェノールA型エポキシ樹脂(商品名:エピコート1001、油化シェルエポキシ<株>製)400部、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(商品名:ESCN220F、住友化学工業<株>製)600部を加え、均一に溶解混合した。更に触媒としてオクチル酸亜鉛0.4部を加え、溶解混合し、これに無機充填剤(商品名:焼成タルク、日本タルク<株>、平均粒子径 $4\mu\text{m}$)1000部、水酸化アルミニウム(平均粒子径 $3\mu\text{m}$)1000部、及び黒色顔料8部を加え、均一攪拌混合してワニスAを得た。このワニスAを厚さ $100\mu\text{m}$ のガラス織布に含浸し、150℃で乾燥して、ゲル化時間(at170℃)102秒、ガラス布含有量50重量%のプリプレグBを作成した。

【0031】

厚さ $9\mu\text{m}$ の電解銅箔のシャイニー面に厚さ $3\mu\text{m}$ のニッケル金属処理を施した電解銅箔を上記プリプレグ4枚の上下に置き、その外側に厚さ1.5mmのステンレス板を配置し、200℃、 $20\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、30mmHg以下の真空下に2時間積層成形して両面銅張積層板Cを得た。一方、ポリビニルアルコールを水に溶解した樹脂を厚み $50\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の片面に塗布し、110℃で20分乾燥して、厚さ $20\mu\text{m}$ の塗

膜を有するバックアップシートDを作成した。

【 0 0 3 2 】

両面銅張板Cの表面を布で10回摩擦した後、下側にバックアップシートDを置き、100℃の加熱ロールで、線圧3 kgf/cmにて貼り付けた後、この上側から径100 μ mの孔を50mm角内に900個直接炭酸ガスレーザーで、パルス発振で出力13 mJにて6ショット照射して、70ブロックの貫通孔をあけた。下側のバックアップシートを除去し、SUEP液を高速で吹き付けて、表裏のバリを溶解除去すると同時に、表層の銅箔を4 μ mまで溶解した。銅メッキを15 μ m付着させた後、既存の方法にて回路(ライン/スペース=50/50 μ m)、ハンダボールパッド等を形成し、少なくとも半導体チップ部、ボンディング用パッド部、ハンダボールパッド部を除いてメッキレジストで被覆し、ニッケル、金メッキを施し、プリント配線板を作成した。このプリント配線板の評価結果を表1に示す。

【 0 0 3 3 】

実施例 2

エポキシ樹脂(商品名:エピコート1001、油化シェルエポキシ<株>製)300部、及びエポキシ樹脂(商品名:ESCN220F、住友化学工業<株>製)700部、ジシアンジアミド35部、2-エチルー4-メチルイミダゾール 1部をメチルエチルケトンとジメチルホルムアミドとの混合溶剤に溶解し、均一に攪拌混合してワニスEとした。このワニスEを厚さ100 μ mのガラス織布に含浸、乾燥して、ゲル化時間150秒、ガラス布の含有量48重量%のプリプレグF、厚さ50 μ mのガラス織布に含浸、乾燥してゲル化時間170秒、ガラス布の含有量31重量%のプリプレグGを作成した。

【 0 0 3 4 】

このプリプレグFを1枚使用し、上下に一般の12 μ mの電解銅箔を置き、190℃、20 kgf/cm²、30 mmHg以下の真空下で積層成形し、両面銅張積層板Hを得た。この板の表裏に回路を形成し、黒色酸化銅処理を施した後、この板の上下にプリプレグGを各1枚配置しその両外側に、厚さ12 μ mの銅箔のシャイニー面にニッケルコバルト金属層を厚さ1.5 μ mとなるように施した電解銅箔を配置し、同様に積層成形して4層板Iを作成した。この4層板の表面を布で10回こすった

後、この板の下側に上記バックアップシートDを配置して100℃、5kgf/cmの加熱ロールで張り合わせた。この上側から、炭酸ガスレーザーの出力10mJで4ショット照射して孔径120 μ mの貫通孔をあけた。又、出力12mJで2ショット照射して孔径90 μ mのブラインドビア孔をあけた。この板の全体をSUEP処理を施して銅箔バリを溶解除去すると同時に銅箔の厚さを3 μ mまで溶解除去した後、同様に銅メッキを行い、同様にプリント配線板とした。評価結果を表1に示す。

【 0 0 3 5 】

比較例 1

実施例1の銅張板作成において、一般の銅箔を用いて作成した銅張板を用い、炭酸ガスレーザーで同一条件で孔あけを行なったが、孔はあかなかった。

【 0 0 3 6 】

比較例 2

実施例1において、ニッケル金属処理を施していない一般の銅箔を使用して積層成形し、銅張積層板を作成し、この表面に黒色酸化銅処理を施し、その後この表面を布で10回こすって処理を研削し、その上から実施例1と同一条件で炭酸ガスレーザーを照射したが、孔は殆どあかなかった。

【 0 0 3 7 】

比較例 3

エポキシ樹脂（商品名：エピコート5045、油化シェルエポキシ<株>製）2,000部、ジシアンジミド70部、2-エチル-4-メチルイミダゾール2部をメチルエチルケトンとジメチルホルムアミドの混合溶剤に溶解し、更に実施例1の絶縁性無機充填剤を800部加え、攪拌混合して均一分散してワニスを得た。これを厚さ100 μ mのガラス織布に含浸、乾燥して、ゲル化時間140秒、ガラス含有量52重量%のプリプレグJ、厚さ50 μ mのガラス織布に含浸して、ゲル化時間180秒、ガラス布含有量33重量%のプリプレグKを得た。このプリプレグJを2枚使用し、両面に一般の12 μ m電解銅箔を配置し、180℃、20kgf/cm²、30mmHg以下の真空下に積層成形して両面銅張積層板Lを得た。この銅張積層板Lの表裏に回路を形成し、黒色酸化銅処理を施し、この上下にプリプレグKを各1枚配置し、その両外側に一般の電解銅箔を置き、積層成形して4層板とした。メカニカルドリリングに

て150 μm の貫通孔を形成した。ビア孔をあけるために30mJの出力の炭酸ガスレーザーを銅箔面上に直接照射したが、孔は形成できなかった。SUEP処理を行わずに、銅メッキを施し、同様にプリント配線板とした。評価結果を表1に示す。

【 0 0 3 8 】

比較例 4

実施例 2 において、両面銅張積層板 H を用い、内層のスルーホールとなる箇所の銅箔を孔径100 μm となるように上下銅箔をエッチング除去し、回路を形成した後、銅箔表面を黒色酸化銅処理し、その両外側にプリプレグ G を各 1 枚置き、その外側に一般の12 μm の電解銅箔を配置し、実施例 2 と同一条件で積層成形して 4 層銅張板とした。この多層板を用い、貫通孔を形成する表裏面の位置に孔径100 μm の孔を銅箔をエッチング除去してあけた。この表面から炭酸ガスレーザーで、出力15mJで4ショット照射して貫通孔をあけた。後は比較例 3 と同様にしてSUEP処理を行わずに、デスミア処理を 1 回行い、銅メッキを15 μm 施し、表裏に回路を形成し、同様にプリント配線板を作成した。評価結果を表1に示す。

【 0 0 3 9 】

表 1

項 目	実 施 例		比 較 例		
	1	2	2	3	4
貫通孔形成 (%)	100	100	6	100	100
表裏ランド銅箔と孔との隙間 (μm)	0	0	—	0	22
内層銅箔と孔との位置ズレ (μm)	—	0	—	—	36
パターン切れ及びショート (個)	0/200	0/200	—	52/200	55/200
ガラス転移温度 ($^{\circ}\text{C}$)	210	160	—	139	160
スルーホール・ヒートサイクル試験 (%)					
100 サイクル	1.1	1.3	—	1.6	3.9
300 サイクル	1.3	1.7	—	1.8	6.5
孔あけ加工時間 (分)	19	13	—	630	—
耐マイグレーション性 (HAST) (Ω)					
常態	5×10^{11}	—	—	1×10^{11}	—
200hrs.	7×10^8			$< 10^8$	
500hrs.	6×10^8			—	
700hrs.	4×10^8				
1000hrs.	2×10^8				

【 0 0 4 0 】

<測定方法>

1) 表裏孔位置の隙間及び貫通孔形成数

孔径 $100\mu\text{m}$ (炭酸ガスレーザー) 又は $150\mu\text{m}$ (メカニカルドリル) の孔を900孔1ブロックとして、70ブロック (孔計63,000孔) 作成した。

炭酸ガスレーザー及びメカニカルドリルで孔あけを行い、1枚の銅張板に63,000孔をあけるに要した時間、表裏のランド用銅箔と孔とのズレ、及び内層銅箔

とのズレの最大値を示した。又、孔は全て拡大鏡を使用して形成数を調べた。

2) 回路パターン切れ、及びショート

実施例、比較例で、孔のあいていない板を同様に作成し、ライン/スペース = 50/50 μm の櫛形パターンを作成した後、拡大鏡でエッチング後の200パターンを目視にて観察し、パターン切れ、及びショートしているパターンの合計を分子に示した。

3) ガラス転移温度

DMA法にて測定した。

4) スルーホール・ヒートサイクル試験

各スルーホール孔にランド径250 μm を作成し、900孔を表裏交互につなぎ、1サイクルが、260℃・ハンダ・浸せき30秒→室温・5分 で、300サイクルまで実施し、抵抗値の変化率の最大値を示した。

5) 耐マイグレーション性 (HAST)

孔径100 μm (炭酸ガスレーザー) 又は150 μm (メカニカルドリリング) の銅メッキされた貫通孔をそれぞれ表裏交互に1個ずつつなぎ、このつないだもの2組が孔壁間150 μm で平行になるようにして、合計100セット作成し、130℃、85%RH、1.8VDCにて所定時間処理後に取り出し、平行に配列した貫通孔壁間の絶縁抵抗を測定した。

【 0 0 4 1 】

【発明の効果】

本発明の銅張板によれば、銅箔表面に金属処理層を設け、銅箔と熱硬化性樹脂組成物層とを加熱、加圧下に積層成形して銅張板を作製する際に、金属処理層と銅とを合金化することにより、銅箔表面処理をこすっても容易に剥落しない合金層を設けることができた。これにより炭酸ガスレーザービームを直接照射して、孔径80～180 μm の貫通孔及び／又はブラインドビア孔を銅張板に形成する際に、炭酸ガスレーザーの吸収を容易とする銅箔表面処理層の剥離による不良品の発生がなく孔を形成することができた。またメカニカルドリリングに比べて格段に加工速度が速く、生産性について大幅に改善でき、又、その後、孔部に発生した銅箔バリを溶解除去すると同時に、銅箔の表面の一部を溶解し、2～7 μm 、好適に

は3~5 μm とすることにより、その後の銅メッキによるメッキアップにおいても、細密パターンを形成することができ、高密度のプリント配線板を作成することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 銅箔表面を摩擦しても剥落することのない炭酸ガスレーザーを直接照射すると貫通孔及び／又はブラインドビア孔をあけることができる銅箔表面処理層を得、それを用いて高密度プリント配線板を得る。

【解決手段】 少なくとも片面に金属処理層を設けた両面処理銅箔を熱硬化性樹脂組成物層の少なくとも外層に該金属処理層側が表層のシャイニー面となるように配置し、加熱、加圧下に積層成形した銅張板において、金属処理層が該加熱により銅と合金化していることを特徴とする炭酸ガスレーザー孔あけに適した銅張板、及び該銅張板を使用して作製されたプリント配線板。

【効果】 直接炭酸ガスレーザーを照射して貫通孔及び／又はビア孔をあけることができる合金層を設けた銅張板及び該銅張板を使用して、合金層の剥落による不良品発生のない高密度のプリント配線板を作成することができた。

【選択図】 なし

認 定 ・ 付 加 情 報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 1 6 9 0 3 1
受付番号	5 0 0 0 0 7 0 0 4 8 9
書類名	特許願
担当官	第七担当上席 0 0 9 6
作成日	平成 1 2 年 6 月 7 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成12年 6月 6日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004466]

1. 変更年月日	1994年 7月26日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
氏 名	三菱瓦斯化学株式会社